

대한민국 특허청

KOREAN INTELLECTUAL  
PROPERTY OFFICE

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto  
is a true copy from the records of the Korean Intellectual  
Property Office.

출원번호 : 10-2003-0011898  
Application Number

출원년월일 : 2003년 02월 26일  
Date of Application  
FEB 26, 2003

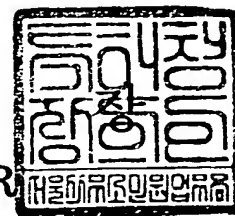
출원인 : 삼성전자주식회사  
Applicant(s) SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.

CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

2004 년 03 월 03 일

특허청

COMMISSIONER



BEST AVAILABLE COPY

## 【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.02.25
【발명의 명칭】	경화성 작용기로 표면수식된 탄소나노튜브를 이용한 패턴박막 형성방법 및 고분자 복합체의 제조방법
【발명의 영문명칭】	METHOD FOR FORMING A PATTERNED FILM AND A POLYMERIC COMPLEX OF SURFACE-MODIFIED CARBON NANOTUBES HAVING POLYMERIZABLE MOIETY
【출원인】	
【명칭】	삼성전자 주식회사
【출원인코드】	1-1998-104271-3
【대리인】	
【성명】	김학제
【대리인코드】	9-1998-000041-0
【포괄위임등록번호】	2000-033491-4
【대리인】	
【성명】	문혜정
【대리인코드】	9-1998-000192-1
【포괄위임등록번호】	2000-033492-1
【발명자】	
【성명의 국문표기】	박종진
【성명의 영문표기】	PARK, Jong Jin
【주민등록번호】	631015-1005821
【우편번호】	471-837
【주소】	경기도 구리시 인창동 665-1 삼보아파트 309-703
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	신중환
【성명의 영문표기】	SHIN, Jung Han
【주민등록번호】	701205-1069016

**【우편번호】** 442-740  
**【주소】** 경기도 수원시 팔달구 영통동 황골마을아파트 133-1402  
**【국적】** KR  
**【발명자】**  
**【성명의 국문표기】** 이상윤  
**【성명의 영문표기】** LEE, Sang Yoon  
**【주민등록번호】** 661020-1068329  
**【우편번호】** 137-779  
**【주소】** 서울특별시 서초구 서초4동 삼풍아파트 6-206  
**【국적】** KR  
**【취지】** 특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다. 대리인  
 김학제 (인) 대리인  
 문혜정 (인)  
**【수수료】**  
**【기본출원료】** 20 면 29,000 원  
**【가산출원료】** 35 면 35,000 원  
**【우선권주장료】** 0 건 0 원  
**【심사청구료】** 0 항 0 원  
**【합계】** 64,000 원  
**【첨부서류】** 1. 요약서·명세서(도면)\_1통

## 【요약서】

## 【요약】

본 발명은 탄소나노튜브의 표면에 양이온 중합에 참여할 수 있는 옥시란기 또는 안하이드라이드기를 도입하고, 상기 탄소나노튜브를 광산발생제 또는 광염기발생제와 함께 유기용매에 분산시켜 기재 위에 코팅한 후 포토마스크를 통해 UV에 노광시켜 노광부에서 탄소나노튜브의 양이온 중합을 유발한 다음 비노광부를 현상액으로 제거함으로써 탄소나노튜브의 네가티브 패턴을 형성하는 방법과 상기 탄소나노튜브를 열경화제와 함께 유기용매에 분산시켜 기재 위에 코팅한 후 열경화시켜 탄소나노튜브 고분자 복합체를 제조하는 방법에 관한 것으로, 본 발명의 방법에 의하면 기존의 포토리소그래피 방식으로 다양한 재질의 기재 상에 탄소나노튜브 패턴을 용이하게 형성할 수 있고, 탄소나노튜브 자체만으로 또는 다른 고분자와 함께 경화물성이 향상된 탄소나노튜브 고분자 복합체를 제조할 수 있다.

## 【색인어】

탄소나노튜브, 포토리소그래피, 네가티브 패턴, 옥시란, 안하이드라이드, 양이온 중합, 고분자 복합체, 상호침투망목구조

## 【명세서】

## 【발명의 명칭】

경화성 작용기로 표면수식된 탄소나노튜브를 이용한 패턴박막 형성방법 및 고분자 복합체의 제조방법 {METHOD FOR FORMING A PATTERNED FILM AND A POLYMERIC COMPLEX OF SURFACE-MODIFIED CARBON NANOTUBES HAVING POLYMERIZABLE MOIETY}

## 【발명의 상세한 설명】

## 【발명의 목적】

## 【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<1> 본 발명은 경화성 작용기가 도입된 탄소나노튜브를 이용하여 탄소나노튜브로 된 패턴박막 또는 고분자 복합체를 제조하는 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 탄소나노튜브의 표면에 옥시란기 또는 안하이드라이드기와 같은 경화성 작용기를 도입한 후, 상기 작용기의 광반응을 이용하는 포토리소그래피 방식으로 탄소나노튜브의 네가티브 패턴을 형성하거나, 열경화 방식으로 상호침투망목구조(IPN: Interpenetrating Polymer Network)를 갖는 탄소나노튜브 고분자 복합체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

<2> 탄소나노튜브는 1991년 전자현미경을 다루던 일본 메이조 대학의 이지마(Iijima) 박사가 발견한 이후에 많은 연구가 진행되어 왔다. 탄소나노튜브는 흑연면을 둥글게 말아놓은 구조이며, 직경은 1~20nm가 전형적이다. 흑연은 결합배열이 독특하여 튼튼하고 평탄한 육각형 판상막 구조를 가지는데, 이 막의 상하부는 자유전자로 채워져 있으며, 전자는 이산상태에서 막과 평행운동을 한다. 이러한 흑연층이 나선모양으로 감기면서 탄소나노튜브를 형성하기 때문에, 상이한 지점에서 모서리의 결합이 이루어지고 나노튜브의 전기적 특성은 구조와 직경의 함

수임이 Phys.Rev. B46,1804(1992)와 Phys.Rev.Lett., 68, 1579 (1992)에 보고되었다. 즉, 동일한 물질의 전기적 특성이 구조와 직경 차이에 의해서 절연체로부터 반도체, 금속성까지 나타난다는 사실이 증명되었다. 탄소나노튜브의 나선형 또는 키랄성(chirality)을 변경하면 자유전자의 운동방식이 바뀌게 되며, 그 결과 자유전자의 운동이 완전히 자유로워져 탄소나노튜브가 금속처럼 반응하게 되거나 아니면 반도체처럼 배리어(barrier)를 극복해야 한다. 배리어의 크기는 튜브의 지름에 따라 결정되며, 튜브의 지름이 가장 작은 경우 1eV도 가능한 것으로 알려져 있다. 탄소나노튜브는 이처럼 역학적 견고성과 화학적 안정성이 뛰어나고, 반도체와 도체의 성질을 모두 띌 수 있으며, 직경이 작고 길이가 길며 속이 비어있다는 특성 때문에, 평판 표시소자, 트랜지스터, 에너지 저장체 등의 소재로서 뛰어난 성질을 보이고, 나노크기의 각종 전자소자로서의 응용성이 매우 크다.

<3> 이러한 탄소나노튜브를 기재 상에 배열하는 방법으로는, 최근 중국 북경대학의 종판 리우(Zhongfan Liu) 등에 의해 금 위에 탄소나노튜브의 말단을 황으로 치환하여 배열하는 방법이 보고된 바 있다(*Langmuir* (2000) 16:3569). 그 외, 리소그래피를 이용하는 기술로서 미국 라이스(Rice) 대학의 스몰리(Smalley) 등이 실리콘 기판 위에 트리메틸실릴기의 자기조립분자층(Self Assembled Monolayer)을 형성시킨 후, 전자빔(e-beam)을 이용하여 패터닝을 행하고 그 패턴에 아민기를 흡착시킨 다음, 다시 여기에 탄소나노튜브를 흡착시킨 예가 있다(*Chemical Physics Letters* (1999) 303:125). 그러나, 이러한 종래의 기술에서는 자기조립분자층(Self Assembled Monolayer)이 주변환경 변화에 약하다는 문제가 극복해야할 과제로 지적되어 왔다.

<4> 한편, 탄소나노튜브를 이용하여 고분자 복합체를 형성하는 기술로는 폴리비닐알코올에 탄소나노튜브를 10~100 wt%로 혼합하여 탄소나노튜브와 고분자의 복합체를 얻는 기술이 알려져 있으며, 이 탄소나노튜브 고분자 복합체의 열적 특성은 탄소나노튜브의 첨가량에 따라 증가하

는 것으로 보고된 예가 있다(*Adv. Mater.* (1999) 11:937). 그러나 고분자와 탄소나노튜브의 단순 블렌딩만으로는 계면에서의 접착력이 좋지 않기 때문에, 별도의 계면활성제를 선정해서 사용해야 하는 문제가 있으며, 실제로 에폭시 수지와 탄소나노튜브의 계면접착력을 향상시키기 위해 계면활성제를 사용한 예가 보고되어 있다(*Chem. Mater.* (2000) 12:1049).

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

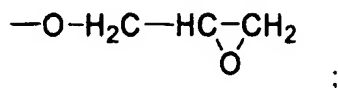
<5> 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점들을 해결하기 위한 것으로, 옥시란기 또는 안하이드라이드기를 탄소나노튜브의 표면에 화학적인 방법으로 도입하고, 이와 같이 표면수식된(surface-modified) 탄소나노튜브의 광경화를 통해 패턴박막을 형성하거나 열경화를 통해 탄소나노튜브 고분자 복합체를 형성하는 방법을 제공함을 목적으로 한다.

<6> 즉, 본 발명의 한 측면은 다음의 단계들을 포함하는 탄소나노튜브의 네가티브 패턴 형성 방법에 관한 것이다:

<7> (a) 하기 화학식 1의 옥시란기로 표면수식된 탄소나노튜브 및/또는 하기 화학식 2~7 중 어느 하나의 안하이드라이드기로 표면수식된 탄소나노튜브를 1종 이상의 광산발생제 또는 광염기발생제와 함께 유기용매에 분산시켜 코팅액을 제조하는 단계:

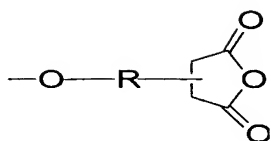
<8> [화학식 1]

<9>



<10> [화학식 2]

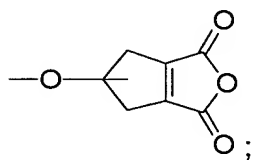
<11>



<12> 상기 화학식 2에서, R은 탄소수 1~15의 선형, 분지형 또는 환형 알킬렌기;

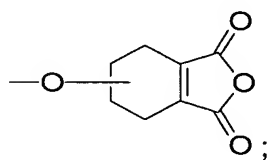
<13> [화학식 3]

<14>



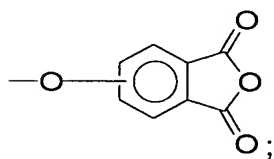
<15> [화학식 4]

<16>



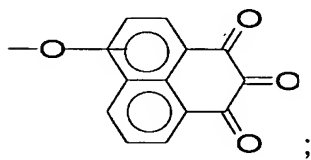
<17> [화학식 5]

<18>



<19> [화학식 6]

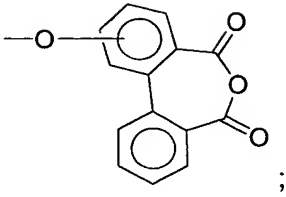
<20>



<21> [화학식 7]



&lt;22&gt;



&lt;23&gt;

(b) 상기 코팅액을 기재의 표면에 도포하고 예비건조하여 용매를 휘발시켜 필름이 형성되도록 하는 단계;

&lt;24&gt;

(c) 상기 건조된 필름을 원하는 패턴의 포토마스크를 통해 UV 광에 노광시켜 노광부에서 상기 탄소나노튜브의 광중합 반응을 유발하는 단계; 및

&lt;25&gt;

(d) 상기 노광된 필름을 유기 현상액으로 현상함으로써 상기 필름의 비노광부를 제거하여 탄소나노튜브의 네가티브 패턴을 수득하는 단계.

&lt;26&gt;

본 발명의 다른 측면은 다음의 단계들을 포함하는 탄소나노튜브 고분자 복합체의 제조방법에 관한 것이다:

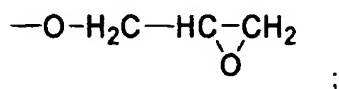
&lt;27&gt;

(a) 하기 화학식 1의 옥시란기로 표면수식된 탄소나노튜브 및/또는 하기 화학식 2~7중 어느 하나의 안하이드라이드기로 표면수식된 탄소나노튜브를 1종 이상의 열경화제와 함께 유기 용매에 분산시켜 코팅액을 제조하는 단계:

&lt;28&gt;

[화학식 1]

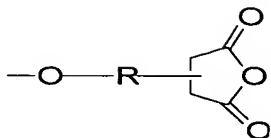
&lt;29&gt;



&lt;30&gt;

[화학식 2]

<31>



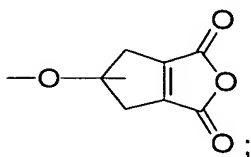
<32>

상기 화학식 2에서, R은 탄소수 1~15의 선형, 분지형 또는 환형 알킬렌기;

<33>

[화학식 3]

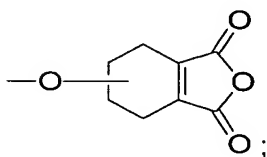
<34>



<35>

[화학식 4]

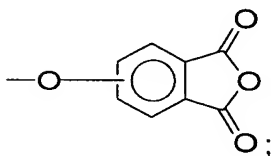
<36>



<37>

[화학식 5]

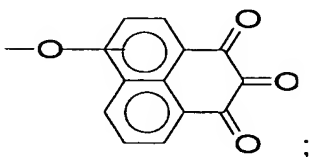
<38>



<39>

[화학식 6]

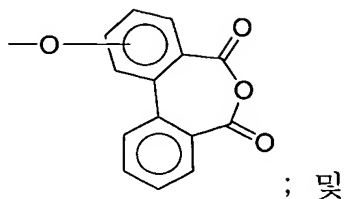
<40>



<41>

[화학식 7]

&lt;42&gt;



&lt;43&gt;

(b) 상기 코팅액을 기재의 표면에 도포하고 열경화시켜 탄소나노튜브 고분자 복합체를 수득하는 단계.

### 【발명의 구성 및 작용】

&lt;44&gt;

본 발명자들은 양이온 중합에 참여할 수 있는 옥시란기 또는 안하이드라이드기를 탄소나노튜브의 표면에 도입함으로써, 광산발생제(Photoacid generator) 또는 광염기발생제(Photobase generator)의 존재 하에 UV 조사에 의해 상기 작용기 간의 양이온 중합을 통한 가교결합 형성을 유발하여 불용성 탄소나노튜브층을 형성하거나, 열경화제를 사용하여 탄소나노튜브 표면에서 열경화를 진행시켜 상호침투망목구조를 형성하는데 성공하고 본 발명을 성안하게 되었다.

&lt;45&gt;

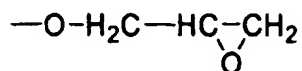
이하, 본 발명의 표면수식된 탄소나노튜브에 대하여 보다 상세히 설명한다.

&lt;46&gt;

본 발명에서 "옥시란기"라 함은 하기 화학식 1의 구조를 갖는 작용기를 의미한다:

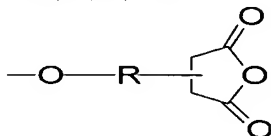
&lt;47&gt;

### 【화학식 1】



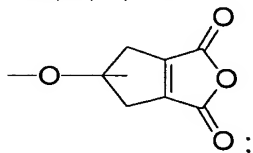
<48> 한편, 본 발명에서 "안하이드라이드기"라 함은 하기 화학식 2~7의 구조를 갖는 임의의 작용기를 의미한다:

<49> 【화학식 2】

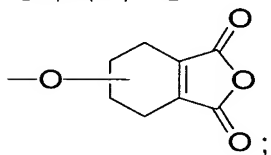


<50> 상기 화학식 2에서, R은 탄소수 1~15의 선형, 분지형 또는 환형 알킬렌기;

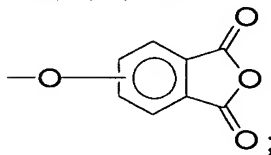
<51> 【화학식 3】



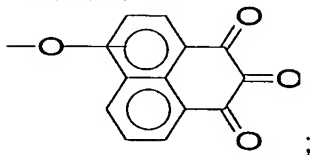
<52> 【화학식 4】



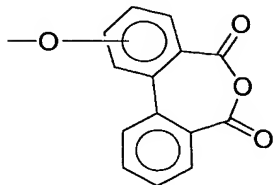
<53> 【화학식 5】



<54> 【화학식 6】



## &lt;55&gt; 【화학식 7】



<56> 본 발명에서, 상기 옥시란기 또는 안하이드라이드기를 탄소나노튜브의 표면에 도입하기 위해서는, 탄소나노튜브 표면의 카르복실화가 선행되어야 한다. 탄소나노튜브를 카르복실화하는 방법은 당업계에 공지되어 있으며, 이에 한정되는 것은 아니나, 예를 들면 다음과 같이 수행가능하다. 우선, 탄소나노튜브를 질산:황산=7:3(v/v)의 혼합산 용액이 담긴 소니케이터에서 24시간 동안 환류시킨다. 이 용액을 0.2  $\mu\text{m}$  폴리카보네이트 필터로 여과한 후, 그 여과물을 다시 질산에 담가 90℃에서 45시간 동안 환류시킨 다음, 약 12,000rpm에서 원심분리한다. 원심분리 후 상등액을 회수하여 0.1  $\mu\text{m}$  폴리카보네이트 필터로 여과한 후, 그 여과물을 완전히 건조시킨다. 건조된 카르복실화된 탄소나노튜브를 증류수 또는 디메틸포름아마이드(Dimethylformamide, DMF)에 분산시킨 후, 다시 0.1  $\mu\text{m}$  폴리카보네이트 필터로 여과하여 일정한 크기를 갖는 탄소나노튜브만을 선별해 낸다.

<57> 이어서, 다음의 과정을 거쳐 본 발명의 옥시란기 또는 안하이드라이드기로 표면수식된 탄소나노튜브가 수득된다. 먼저, 카르복실화된 탄소나노튜브를 DMF, 4-히드록시-4-메틸-2-펜타논(4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanone), 에틸렌글리콜모노에틸에테르(Ethylene glycol monoethyl ether) 및 2-메톡시에탄올(2-Methoxyethanol) 등의 유기용매에 첨가하고 초음파처리(ultrasonication)에 의해 탄소나노튜브 입자를 골고루 분산시킨다. 그런 다음, 옥시란기 또는 안하이드라이드기의 도입을 용이하게 하기 위한 목적으로 탄소나노튜브 표면에 있

는 카르복시기의 히드록시 말단을 클로린으로 치환하기 위해, 상기 분산액에 티오닐클로라이드를 첨가하여 60~80℃에서 20~30시간 충분히 교반한다. 반응 종료 후 반응혼합물을 무수 THF로 회석한 다음 원심분리하여 갈색의 부유용액을 따라 버리고 침전물만을 다시 무수 THF로 수회 세척하여 정제한 후, 남아 있는 검은색의 고체를 실온에서 감압건조하여 클로린이 치환된 탄소나노튜브를 얻는다. 이어서, 상기 클로린-치환 탄소나노튜브를 클로로포름 또는 디메틸포름아마이드와 같은 유기용매에 분산시킨 후, 피리딘과 같은 염기 촉매의 존재 하에, 글리시돌과 같은 옥시란 화합물과 30~60시간 환류 반응시켜 옥시란기가 표면에 도입된 카본나노튜브를 얻거나, 또는 이와 달리 분자의 한쪽 말단에 히드록시기를 가지고 있는 디메틸에스테르 유도체와 반응시켜 디메틸에스테르기로 치환된 카본나노튜브를 우선 얻은 다음, '상기 디메틸에스테르기로 치환된 카본나노튜브를 소듐 히드록사이드의 존재 하에 물과 반응시켜 디카르복실릭 애시드를 생성한 후 축합반응을 행하여 최종적으로 안하이드라이드기가 표면에 도입된 카본나노튜브를 얻는다. 반응 종료 후 미반응물은 메탄올 또는 적당한 용매로 수회 세척하여 제거되며, 탄소나노튜브 표면에 치환된 작용기의 존재는 라만 스펙트럼으로 용이하게 확인할 수 있다.

<58> 본 발명에 사용되는 탄소나노튜브는 본 발명의 목적을 저해하지 않는 한 특별히 제한되지 않고 시판되는 제품을 구입하여 사용할 수 있으며, 예컨대 통상의 아크방전법, 레이저 삭마법(Laser ablation), 고온 필라멘트 플라즈마 화학기상증착법, 마이크로웨이브 플라즈마 화학기상증착법, 열화학 기상증착법 및 열분해법으로 제조된 것들 중에서 선택할 수 있다. 단, 상기의 방법으로 합성된 탄소나노튜브에는 부산물인 비정질 탄소, 풀러렌 등의 탄소-함유 물질들과 튜브의 성장을 위한 촉매로 사용되는 전이금속 등이 포함되어 있기 때문에, 이를 제거하기 위한 별도의 정제공정이 필요하다. 탄소나노튜브의 정제방법 역시 당업계에 공지되어 있으며, 제한적인 것은 아니나 본 발명에서는 다음의 방법을 따른다. 우선, 탄소나노튜브를 100℃ 증

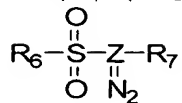
류수 내에서 8~24 시간, 바람직하게는 12시간 동안 환류시킨 후, 여과하여 그 여과물을 완전히 건조시킨 다음, 건조된 분말을 톨루엔으로 세척하여 상술한 바와 같은 탄소-함유 물질들을 제거한다. 이어서, 이로부터 수득된 검댕이 물질(soot)을 470℃에서 20~30 분간, 바람직하게는 20분간 가열하고, 마지막으로 6M 염산으로 세척하여 모든 금속성 오염물을 제거함으로써 순수한 탄소나노튜브를 수득할 수 있다. 이러한 방법 이외에도 본 발명의 목적을 저해하지 않는 한, 다른 정제방법을 사용하는 것도 가능하다.

<59> 이하, 본 발명의 탄소나노튜브를 광경화시켜 네가티브 패턴을 형성하는 방법과 열경화시켜 고분자 복합체를 얻는 방법에 대하여 보다 상세히 설명한다.

<60> 본 발명에서, 광경화를 통한 패턴박막 형성에 사용되는 코팅액은 본 발명의 옥시란기로 표면수식된 탄소나노튜브 및/또는 안하이드라이드기로 표면수식된 탄소나노튜브와 광경화제로서 1종 이상의 광산발생제 또는 광염기발생제를 유기용매에 분산시켜 제조되고, 열경화를 통한 고분자 복합체 제조에 사용되는 코팅액은 상기 표면수식된 탄소나노튜브와 1종 이상의 열경화제를 유기용매에 분산시켜 제조된다.

<61> 본 발명에 사용되는 광산발생제는 하기 화학식 8 내지 18의 구조를 갖는 오늄(onium)성 광산발생제, 하기 화학식 19의 구조를 갖는 히드록시기-함유 방향족 술폰산의 디페닐요오드늄 염류의 이온성 광산발생제, 하기 화학식 20의 구조를 갖는 DNQ(diazonaphthoquinone)류 광산발생제, 및 하기 화학식 21의 구조를 갖는 니트로벤질술폰산류의 비이온성 광산발생제로 구성된 군에서 선택된다.

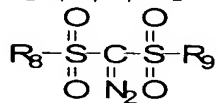
## &lt;62&gt; 【화학식 8】



<63> 상기 화학식 8에서, R<sub>6</sub> 및 R<sub>7</sub>은 각각 독립적으로 탄소수 1-10의 선형, 분지형 또는 환형 알킬기이고; Z는 설폰닐(sulfonyl) 또는 카르보닐(carbonyl)기이다.

<64> 상기 화학식 8의 구조를 가지는 화합물의 바람직한 예로는, 1-사이클로헥실설폰닐-1-(1,1-디메틸에틸설폰닐)디아조메탄, 비스(1,1-디메틸에틸설폰닐)디아조메탄, 비스(1-메틸에틸설폰닐)메탄, 비스(사이클로헥실설폰닐)디아조메탄, 1-사이클로헥실설폰닐-1-사이클로헥실카르보닐디아조메탄, 1-디아조-1-사이클로헥실설폰닐-3,3'-디메틸부탄-2-논, 1-디아조-1-메틸설폰닐-4-페닐부탄-2-논, 1-디아조-1-(1,1-디메틸에틸설폰닐)-3,3-디메틸-2-부탄논, 1-아세틸-1-(1-메틸에틸설폰닐)디아조메탄 등이 있다.

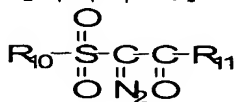
## &lt;65&gt; 【화학식 9】



<66> 상기 화학식 9에서, R<sub>8</sub> 및 R<sub>9</sub>는 각각 독립적으로 수소원자, 할로겐원자, 탄소수 1-10의 선형 혹은 분지형 알킬기, 또는 탄소수 1-12의 페닐알킬기이다.

<67> 상기 화학식 9의 구조를 갖는 화합물의 바람직한 예로는, 비스(사이클로헥실설폰닐)디아조메탄, 비스(p-톨루엔설폰닐)디아조메탄, 메틸설폰닐-p-톨루엔설폰닐디아조메탄, 1-디아조-1-(p-톨루엔설폰닐)-3,3-디메틸-2-부탄논, 비스(p-클로로벤젠설폰닐)디아조메탄, 사이클로헥실설폰닐-p-톨루엔설폰닐디아조메탄 등이 있다.

## &lt;68&gt; 【화학식 10】

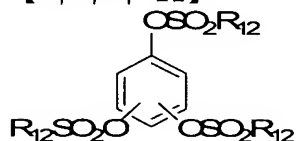




<69> 상기 화학식 10에서,  $R_{10}$  및  $R_{11}$ 은 각각 독립적으로 수소원자, 할로젠원자, 탄소수 1~10의 선형 혹은 분지형 알킬기, 탄소수 1~12의 페닐알킬기, 페닐기, 또는 톨릴(tolyl)기이다.

<70> 상기 화학식 10의 구조를 갖는 화합물의 바람직한 예로는, 1-사이클로 헥실설폰-1-사이클로헥실카르보닐 디아조메탄, 1-p-톨루엔설폰-1-사이클로헥실카르보닐디아조메탄, 1-디아조-1-(p-톨루엔설폰)-3,3-디메틸부탄-2-논, 1-디아조-1-벤젠설폰-3,3-디메틸부탄-2-논, 1-디아조-1-(p-톨루엔설폰)-3-메틸부탄-2-논 등이 있다.

<71> 【화학식 11】

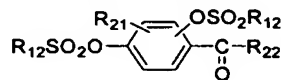


<72> 상기 화학식 11에서,  $R_{12}$ 는 탄소수 1~12의 페닐알킬기, 또는 페닐기이다.

<73> 상기 화학식 11의 구조를 갖는 화합물의 바람직한 예로는, 1,2,3-트리스(트리플루오로메탄설폰옥시)벤젠, 1,2,3-트리스(2,2,2-트리플루오로에탄설폰옥시)벤젠, 1,2,3-트리스(2-클로로에탄설폰옥시)벤젠, 1,2,3-트리스(p-트리플루오로벤젠설폰옥시)벤젠, 1,2,3-트리스(p-니트로벤젠설폰옥시)벤젠, 1,2,3-트리스(2,3,4,5-펜타플루오로벤젠설폰옥시)벤젠, 1,2,3-트리스(p-플루오로벤젠설폰옥시)벤젠, 1,2,3-트리스(메탄설폰옥시)벤젠, 1,2,4-트리스(p-트리플루오로메틸옥시벤젠설폰옥시)벤젠, 1,2,4-트리스(2,2,2-트리플루오로에탄설폰옥시)벤젠, 1,2,4-트리스(2-티에닐설폰옥시)벤젠, 1,3,5-트리스(메탄설폰옥시)벤젠, 1,3,5-트리스(트리플루오로메탄설폰옥시)벤젠, 1,3,5-트리스(2,2,2-트리플루오로에탄설폰옥시)벤젠, 1,3,5-트리스(p-니트로벤젠설폰옥시)벤젠, 1,3,5-트리스(2,3,4,5,6-펜타플루오로

오로벤젠설포닐옥시)벤젠, 1,3,5-트리스(p-플루오로벤젠설포닐옥시)벤젠, 1,3,5-트리스(2-클로로에탄설포닐옥시)벤젠 등이 있다.

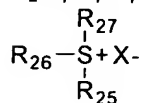
<74> 【화학식 12】



<75> 상기 화학식 12에서, R<sub>12</sub>, R<sub>21</sub> 및 R<sub>22</sub>는 각각 독립적으로 탄소수 1~12의 페닐알킬기, 또는 페닐기이다.

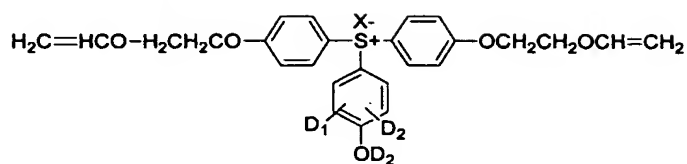
<76> 상기 화학식 12의 구조를 갖는 화합물의 바람직한 예로는, 2,3,4-트리스(p-플루오로벤젠설포닐옥시)벤조페논, 2,3,4-트리스(트리플루오로메탄설포닐옥시)벤조페논, 2,3,4-트리스(2-클로로에탄설포닐옥시)벤조페논, 2,3,4-트리스(p-트리플루오로메틸벤젠설포닐옥시)벤조페논, 2,3,4-트리스(p-니트로벤젠설포닐옥시)벤조페논, 2,3,4-트리스(p-플루오로벤젠설포닐옥시)아세토편, 2,3,4-트리스(2,3,4,5,6-펜타플루오로벤젠설포닐옥시)아세토편, 2,3,4-트리스(2-니트로벤젠설포닐옥시)아세토편, 2,3,4-트리스(2,5-디클로로벤젠설포닐옥시)아세토편, 2,3,4-트리스(2,3,4-트리클로로벤젠설포닐옥시)아세토편, 2,2',4,4'-테트라(메탄설포닐옥시)벤조페논, 2,2',4,4'-테트라(2,2,2-트리플루오로에탄설포닐옥시)벤조페논, 2,2',4,4'-테트라(2-클로로에탄설포닐옥시)벤조페논, 2,2',4,4'-테트라(2,5-디클로로벤젠설포닐옥시)벤조페논, 2,2',4,4'-테트라(2,4,6-트리메틸벤젠설포닐옥시)벤조페논, 2,2',4,4'-테트라(m-트리플루오로메틸벤젠설포닐옥시)벤조페논 등이 있다.

<77> 【화학식 13】



- <78>      상기 화학식 13에서,  $R_{25}$ ,  $R_{26}$  및  $R_{27}$ 은 각각 독립적으로 탄소수 1~12의 페닐알킬기, 또는 페닐기이며; X는 메탄설포네이트(methanesulfonate), 트리플루오로메탄설포네이트(trifluoromethanesulfonate), *p*-톨루엔설포네이트(*p*-toluenesulfonate), 10-캄퍼설포네이트(10-camphorsulfonate), 사이클로헥산설포네이트(cyclohexanesulfamate), 퍼플루오로-1-부탄설포네이트(perfluoro-1-butanesulfonate), Cl, Br,  $SbF_6$ ,  $BF_4$ ,  $PF_6$  또는  $AsF_6$ 이다.
- <79>      상기 화학식 13의 구조를 갖는 화합물의 바람직한 예로는, 트리페닐설포늄 트리플루오로메탄설포네이트, 트리페닐설포늄 퍼플루오로옥탄설포네이트, 디페닐-*p*-토릴설포늄 퍼플루오로옥탄설포네이트, 트리스(*p*-토릴)설포늄 퍼플루오로옥탄설포네이트, 트리스(*p*-클로로벤젠)설포늄 트리플루오로메탄설포네이트, 트리스(*p*-토릴)설포늄 트리플루오로메탄설포네이트, 트리메틸설포늄 트리플루오로메탄설포네이트, 디메틸페닐설포늄 트리플루오로메탄설포네이트, 디메틸토릴설포늄트리플루오로메탄설포네이트, 디메틸토릴설포늄 퍼플루오로옥탄설포네이트, 트리페닐설포늄 *p*-톨루엔설포네이트, 트리페닐설포늄 메탄설포네이트, 트리페닐설포늄 부탄설포네이트, 트리페닐설포늄 *n*-옥탄설포네이트, 트리페닐설포늄 1-나프탈렌설포네이트, 트리페닐설포늄 2-나프탈렌설포네이트, 트리페닐설포늄 10-캄퍼설포네이트, 트리페닐설포늄 2,5-디클로로벤젠설포네이트, 디페닐토릴설포늄 1,3,4-트리클로로벤젠설포네이트, 디메틸토릴설포늄 *p*-톨루엔설포네이트, 디페닐토릴설포늄 2,5-디클로로벤젠설포네이트, 트리페닐설포늄 크로라이드, 트리페닐설포늄 브로마이드, 트리페닐설포늄 테트라플루오로보레이트, 트리페닐설포늄 펜타플루오로안티모네이트, 트리페닐설포늄 펜타플루오로 포스페이트, 트리페닐설포늄 펜타플루오로아르센네이트 등이 있다.

## &lt;80&gt; 【화학식 14】



<81> 상기 화학식 14에서, X는 메탄설포네이트(methanesulfonate),

트리플루오로메탄설포네이트(trifluoromethanesulfonate), *p*-톨루엔설포네이트 (*p*-

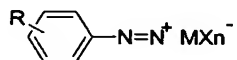
toluenesulfonate), 10-캄페설포네이트(10-camphorsulfonate), 사이클로헥산설포네이트

(cyclohexanesulfamate), 퍼플루오로-1-부탄설포네이트(perfluoro-1-butanesulfonate), Cl,

Br, SbF<sub>6</sub>, BF<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub> 또는 AsF<sub>6</sub>이고; D<sub>1</sub> 및 D<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1~6의 알킬

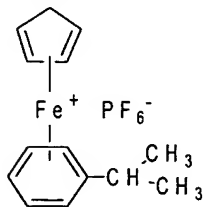
기, 또는 비닐옥시메틸기이다.

## &lt;82&gt; 【화학식 15】

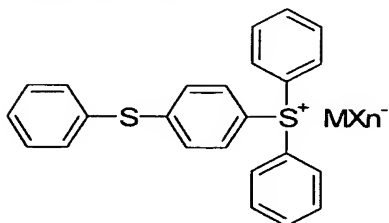


<83> 상기 화학식 15에서, R은 탄소수 1~10의 알킬기이고; MXn<sup>-</sup>는 BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, AsF<sub>6</sub><sup>-</sup> 또는 SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>이다.

## &lt;84&gt; 【화학식 16】

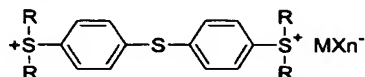


## &lt;85&gt; 【화학식 17】



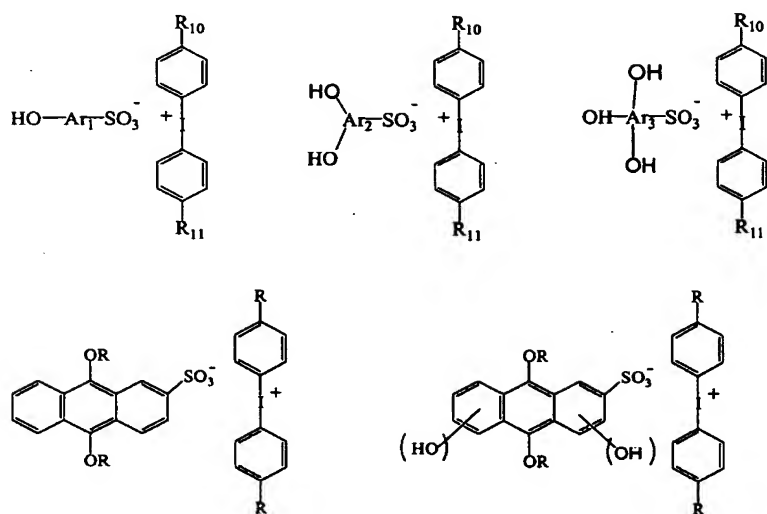
<86> 상기 화학식 17에서,  $MX_n^-$ 는  $PF_6^-$  또는  $SbF_6^-$ 이다.

<87> 【화학식 18】



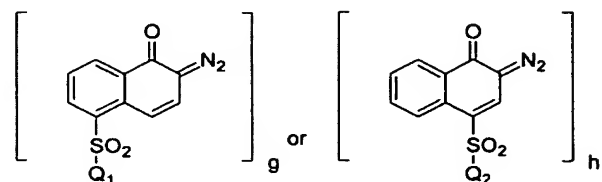
<88> 상기 화학식 18에서, R은 탄소수 1~10의 알킬기이고;  $MX_n^-$ 는  $PF_6^-$  또는  $SbF_6^-$ 이다.

<89> 【화학식 19】



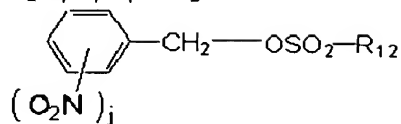
<90> 상기 화학식 19에서 R,  $R_{10}$  및  $R_{11}$ 은 각각 독립적으로 탄소수 1~12의 알킬 혹은 알콕시기, 또는 히드록시기이고;  $Ar_1$ ,  $Ar_2$  및  $Ar_3$ 는 각각 독립적으로 페닐기, 나프탈렌기, 또는 안트라센기이다.

<91> 【화학식 20】



<92> 상기 화학식 20에서,  $Q_1$  및  $Q_2$ 는 각각 독립적으로 탄소수 1~12의 알킬 또는 아릴기이고; g 및 h는 각각 독립적으로 1 이상의 정수이다.

<93> 【화학식 21】

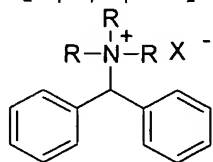


<94> 상기 화학식 21에서, R<sub>12</sub>는 탄소수 1~12의 알킬 또는 아릴기로서 이종원자(heteroatom)를 포함할 수 있고; j는 1~3의 정수이다.

<95> 상술한 광산발생제 이외에도, 본 발명에서는 분자량이 500~1,000,000인 고분자로서, 주쇄 또는 측쇄에 술포늄염 또는 요오도늄염을 갖거나 측쇄에 유기 광산발생기를 가짐으로써, 빛에 의해 산을 발생시키는 고분자 형태의 광산발생제를 사용할 수도 있다.

<96> 본 발명에서는 광산발생제 대신에 광염기발생제를 사용하기도 하는데, 본 발명에 사용되는 광염기발생제는 하기 화학식 22의 구조를 갖는다.

<97> 【화학식 22】



<98> 상기 화학식 22에서, R은 메틸, 에틸, 프로필 또는 부틸기이고; X는 Br 또는 I이다.

<99> 상기 화학식 22의 구조를 갖는 화합물의 바람직한 예로는, 트리메틸벤즈히드릴암모늄 아이오다이드(Trimethylbenzhydrylammonium Iodide), 트리메틸벤즈히드릴암모늄 트리플레이트(Trimethylbenzhydrylammonium triflate), 트리메틸플루오루에닐암모늄아이오다이드(Trimethylfluorenylammonium Iodide) 등이 있다.

<100> 또한, 본 발명에서는 상기 광산발생제와 광염기발생제의 광반응성을 보다 넓은 영역의 UV 파장대에서 확보하기 위해, 선택적으로 광증감제로서 2-에틸-9,10-디메톡시안트라센

(2-ethyl-9,10-dimethoxyanthracene), 9,10-디클로로안트라센(9,10-dichloroanthracene), 1-클로로안트라센(1-chloroanthracene), 2-메틸안트라센(2-methylantracene), 9-메틸안트라센(9-methylantracene), 2-t-부틸안트라센(2-t-butylantracene), 안트라센(anthracene), 1,2-벤즈안트라센(1,2-benzanthracene), 1,2,3,4-디벤즈안트라센(1,2,3,4-dibenzanthracene), 1,2,5,6-디벤즈안트라센(1,2,5,6-dibenzanthracene), 1,2,7,8-디벤즈안트라센(1,2,7,8-dibenzanthracene), 9,10-디메톡시디메틸안트라센(9,10-dimethoxydimethylantracene), 2-에틸-9,10-디메톡시안트라센(2-ethyl-9,10-dimethoxyanthracene), N-메틸페노티아진(N-methylphenothiazine), 이소프로필티옥산톤(isopropylthioxanthone) 등을 사용하기도 한다.

<101> 한편, 열경화용 코팅액 제조에 요구되는 열경화제로는 아민류, 안하이드라이드류, 이미다졸류, 아릴페놀류, 폴리메탈아크릴산과 같은 카르복실산류, 폴리아미도-아민 수지, 폴리아미드 수지, 보론트리플루오라이드(boron trifluoride), 트리스( $\beta$ -메틸글리시딜)이소시아우레이트, 비스( $\beta$ -메틸글리시딜)테레프탈레이트, p-페놀설포닉에시드 등을 사용할 수 있다.

<102> 아민류는 비방향족과 방향족으로 구분되는데, 바람직한 비방향족 아민계 열경화제의 예에는 1,3-디아미노프로판(1,3-diaminopropane), 1,4-디아미노부탄(1,4-diaminobutane), 에틸렌디아민(ethylenediamine), 디에틸아미노프로필아민(diethylaminopropylamine), 디메틸아민(dimethylamine), 트리메틸헥사메틸렌디아민(trimethylhexamethylenediamine), 디에틸렌트리아민(diethylene triamine), 트리에틸렌 테트라민(triethylene tetramine), 디에틸아미노 프로필아민(diethylamino propylamine), 멘탄 디아민(menthane diamine), 1,1-디메틸하이드라진(1,1-dimethylhydrazine), N-(3-아미노프로필)1,3-프로판디아민(N-(3-aminopropyl)1,3-propanediamine), 스퍼미딘(spermidine), 스퍼민(spermine), 3,3'-디아

미노-N-메틸디프로필아민(3,3'-diamino-N-methyldipropylamine), 사이클로프로필아민  
 (cyclopropylamine), 사이클로펜틸아민(cyclopentylamine), 사이클로헥실아민  
 (cyclohexylamine), 사이클로펜틸아민(cyclopentylamine), 사이클로옥틸아민  
 (cyclooctylamine), 사이클로도데실아민(cyclododecylamine), 엑소-2-아미노보란  
 (exo-2-aminorbornane), 1-아다만탄아민(1-adamantanamine), 4,4'-메틸렌비스(사이클로헥실아  
 민)(4,4'-methylenbis(cyclohexylamine)), 이소포론 디아민(isophorone diamine), 에탄올아민  
 (ethanolamine), 2-히드록시에틸하이드라진(2-hydroxyethylhydrazine), 3-아미노-1-프로판올  
 (3-amino-1-propanol), 5-아미노-1-펜탄올(5-amino-1-pentanol), 세리놀(serinol), 2-(2-아미  
 노에틸아미노)-에탄올(2-(2-aminoethylamino)-ethanol), 3-피롤리디놀(3-pyrrolidinol), 피페  
 리딘(piperidine), 헥사메틸렌이민(hexamethyleneimine), 피페라진(piperazine), N-아미노에틸  
 피페라진(N-aminoethylpiperazine) 및 1,4,7-트리아자사이클로노난(1,4,7-triazacyclononane)  
 등이 포함되고, 바람직한 방향족 아민계 열경화제의 예에는 벤질디메틸아민(benzyl dimethyl  
 amine), 아닐린(aniline), 4,4'-디메틸아닐린(4,4'-dimethyl aniline), 디페닐아민  
 (diphenylamine), N-페닐벤질아민(N-phenylbenzylamine), 헥사메틸렌 디아민(hexamethylene  
 diamine), 메타페닐렌 디아민(meta phenylene diamine), 2-메틸 펜타디메틸렌디아민(2-methyl  
 pentadimethylenediamine), 2-메틸 헥사메틸렌 디아민(2-methyl hexamethylene diamine), 3-메  
 틸 헥사메틸렌 디아민(3-methyl hexamethylene diamine), 2,5-디메틸 헥사메틸렌 디아민  
 (2,5-dimethyl hexamethylene diamine), 2,2-디메틸펜타메틸렌 디아민  
 (2,2-dimethylpentamethylene diamine), 5-메틸노난 디아민(5-methylnonane diamine),



1020030011898

출력 일자: 2004/3/4

도데카디메틸렌 디아민(dodecadimethylene diamine), 2,2,7,7-테트라메틸 옥타메틸렌 디아민  
 (2,2,7,7-tetramethyl octamethylene diamine), 메타크실렌 디아민(metaxylylene diamine), 파  
 라크실렌 디아민(paraxylylene diamine), 2-아미노페놀(2-aminophenol), 3-플루오로아닐린  
 (3-fluoroaniline), 4,4'-에틸렌디아닐린(4,4'-ethylenedianiline), 알킬아닐린  
 (alkylaniline), 4-사이클로헥실아닐린(4-cyclohexylaniline), 3,3-메틸렌디아닐린  
 (3,3-methylenedianiline), 4,4'-메틸렌디아닐린(4,4'-methylenedianiline), 4-클로로아닐린  
 (4-chloroaniline), 4-부톡시아닐린(4-butoxyaniline), 4-펜틸옥시아닐린(4-pentyloxyaniline),  
 4-헥실옥시아닐린(4-hexyloxyaniline), 4,4'-옥시디아닐린(4,4'-oxydianiline), 4'',4'''-(헥사  
 플루오로이소프로필리덴)-비스(4-페녹시아닐린)(4'',4'''-(hexafluoroisopropylidene)-bis(4-p  
 henoxylaniline)), N,N-디글리시딜-4-글리시딜옥시아닐린  
 (N,N-diglycidyl-4-glycidyl-oxyaniline), 4-아미노페놀(4-aminophenol), 4,4'-티오디아닐린  
 (4,4'-thiodianiline), 4-아미노페네틸 알코올(4-aminophenethyl alcohol), 2,2-디메틸아닐린  
 (2,2-dimethylaniline), 4-플루오로-2-(트리플루오로메틸)아닐린(  
 4-fluoro-2-(trifluoromethyl)aniline), 4-플루오로-3-(트리플루오로메틸)아닐린  
 (4-fluoro-3-(trifluoromethyl)aniline), 5,5'-(헥사플루오로이소프로필리덴)-디-0-톨루이덴  
 (5,5'-(hexafluoroisopropylidene)-di-0-toluidine), 4'-아미노벤조-15-크라운-5,1,4-페닐렌디  
 아민(4'-aminobenzo-15-crown-5, 1,4-phenylenediamine), 2-아미노비페닐(2-aminobiphenyl),  
 4,4'-메틸렌비스(N,N-디글리시딜아닐린)(4,4'-methylenbis(N,N-diglycidylaniline)), 4,4'-메  
 틸렌비스(N,N-디글리시딜아닐린)(4,4'-methylenbis(N,N-diglycidylaniline)), 4,4'-(헥사플루  
 오로이소프로필리덴)-디아닐린(4,4'-(hexafluoroisopropylidene)-dianiline), 4-페녹시아닐린  
 (4-phenoxyaniline), 3,3'-디메톡시베니딘(3,3'-dimethoxybenidine), 2-아미노나프탈렌

(2-aminonaphthalene), 2,3-디아미노나프탈렌(2,3-diaminonaphthalene), 1,8-디아미노나프탈렌  
 (1,8-diaminonaphthalene), 1-아미노안트라센(1-aminoanthracene), 2-아미노안트라센  
 (2-aminoanthracene), 9-아미노페난트렌(9-aminophenanthrene), 9,10-디아미노페난트렌  
 (9,10-diaminophenanthrene), 3-아미노플루오로안텐(3-aminofluoroanthene), 1-아미노피렌  
 (1-aminopyrene), 6-아미노크리센(6-aminochrysene), 페닐하이드라진(phenylhydrazine), 1,2-  
 디페닐하이드라진(1,2-diphenylhydrazine), 4-(트리플루오로메틸)-페닐하이드라진(  
 4-(trifluoromethyl)-phenylhydrazine), 2,3,5,6-(테트라플루오로페닐하이드라진  
 (tetrafluorophenylhydrazine)(2,3,5,6-tetrafluorophenylhydrazine), 디벤질아민  
 (dibenzylamine), N,N'-디벤질에틸렌디아민(N,N'-dibenzylethylenediamine), N-벤질-2-페네틸  
 아민(N-benzyl-2-phenethylamine), 1-아미노인단(1-aminoindan), 1,2,3,4-테트라하이드로-1-나  
 프틸아민(1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthylamine), 2-메틸벤질아민(2-methylbenzylamine), 3,5-  
 비스(트리플루오로메틸)벤질아민(3,5-bis(trifluoromethyl)benzylamine), 3,4,5-트리메톡시벤  
 질아민(3,4,5-

trimethoxybenzylamine), 인돌린(indoline), 3-아미노-1,2,4-트리아진  
 (3-amino-1,2,4-triazine), 2-클로로-4,6-디아미노-1,3,5-트리아진  
 (2-chloro-4,6-diamino-1,3,5-triazine), 2,4-디아미노-6-메틸-1,3,5-트리아진  
 (2,4-diamino-6-methyl-1,3,5-triazine), 2,4,6-트리아미노피리미딘  
 (2,4,6-triaminopyrimidine), 2,4,5,6-테트라아미노피리미딘 설페이트  
 (2,4,5,6-tetraaminopyrimidine sulfate), 디아미노 디페닐 술폰(diamino diphenyl sulfone),  
 트리스(디메틸-아미노메틸)페놀(tris(dimethyl-aminomethyl)phenol) 및 디메틸 아미노메틸 페  
 놀(dimethyl aminomethyl phenol) 등이 포함된다. 바람직한 안하이드라이드계 열경화제의 예  
 예는 석시닉 안하이드라이드(succinic anhydride), 펜테닐 석시닉 안하이드라이드(pentenyl  
 succinic anhydride), 헥세닐 석시닉 안하이드라이드(hexenyl succinic anhydride), 옥테닐 석  
 시닉 안하이드라이드(octenyl succinic anhydride), 도데세닐 석시닉 안하이드라이드  
 (dodecenyl succinic anhydride), 옥타데세닐 석시닉 안하이드라이드(octadecenyl succinic  
 anhydride), 폴리이소부테닐 석시닉 안하이드라이드(polyisobutenyl succinic anhydride), 말  
 레익 안하이드라이드(maleic anhydride), 글루타릭 안하이드라이드(glutaric anhydride),  
 시스-1,2-사이클로헥산디카르복실릭 안하이드라이드(cis-1,2-cyclohexanedicarbocyclic  
 anhydride), 페닐말레익 안하이드라이드(phenylmaleic anhydride), 프탈릭 안하이드라이드  
 (phthalic anhydride), 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)-디프탈릭 안하이드라이드  
 (4,4'-(hexafluoroisopropylidene)-diphthalic anhydride), 4-메틸프탈릭 안하이드라이드  
 (4-methylphthalic

anhydride), 3,6-디플루오로프탈릭 안하이드라이드(3,6-difluorophthalic anhydride), 3,6-디클로로프탈릭 안하이드라이드(3,6-dichlorophthalic anhydride), 4,5-디클로로프탈릭 안하이드라이드(4,5-dichlorophthalic anhydride), 테트라플루오로프탈릭 안하이드라이드(tetrafluorophthalic anhydride), 테트라클로로프탈릭 안하이드라이드(tetrachlorophthalic anhydride), 테트라브로모프탈릭 안하이드라이드(tetrabromophthalic anhydride), 3-히드록시프탈릭 안하이드라이드(3-hydroxyphthalic anhydride), 1,2,4-벤젠트리카르복실릭 안하이드라이드(1,2,4-benzenetricarboxylic anhydride), 3-니트로프탈릭 안하이드라이드(3-nitrophthalic anhydride), 1,2,4,5-벤젠테트라카르복실릭 디안하이드라이드(1,2,4,5-benzenetetracarboxylic dianhydride), 디페닉 안하이드라이드(diphenic anhydride), 1,8-나프탈릭 안하이드라이드(1,8-naphthalic anhydride), 4-클로로-1,8-나프탈릭 안하이드라이드(4-chloro-1,8-naphthalic anhydride), 4-브로모-1,8-나프탈릭 안하이드라이드(4-bromo-1,8-naphthalic anhydride), 4-아미노-1,8-나프탈릭 안하이드라이드(4-amino-1,8-naphthalic anhydride), 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실릭 디안하이드라이드(1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic dianhydride) 및 3,4,9,10-퍼릴렌테트라카르복실릭 디안하이드라이드(3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride) 등이 포함된다. 바람직한 이미다졸계 열경화제의 예에는 이미다졸(imidazole), 1-메틸이미다졸(1-methylimidazole), 2-메틸이미다졸(2-methylimidazole), 4-메틸이미다졸(4-methylimidazole), 2-에틸이미다졸(2-ethylimidazole), 2-프로필이미다졸(2-propylimidazole), 2-이소프로필이미다

졸(2-isopropylimidazole), 1-부틸이미다졸(1-butyylimidazole), 2-운데실이미다졸  
(2-undecylimidazole), 1,2-디메틸이미다졸(1,2-dimethylimidazole), 2-에틸-4-메틸이미다졸  
(2-ethyl-4-methylimidazole), 1-데실-2-메틸이미다졸(1-decyl-2-methylimidazole), 1,5-디사이클로헥실이미다졸(1,5-dicyclohexylimidazole),  
2,2'-비스(4,5-디메틸이미다졸)(2,2'-bis(4,5-dimethylimidazole)), 1-비닐이미다졸  
(1-vinylimidazole), 1-알릴이미다졸(1-allylimidazole), 5-클로로-1-메틸이미다졸  
(5-choloro-1-methylimidazole), 5-클로로-1-에틸-2-메틸이미다졸  
(5-chloro-1-ethyl-2-methylimidazole), 4,5-디클로로이미다졸(4,5-dichloroimidazole),  
2,4,5-트리브로모이미다졸(2,4,5-tribromoimidazole), 2-머캡토이미다졸  
(2-mercaptoimidazole), 2-머캡토-1-메틸이미다졸(2-mercapto-1-methylimidazole), 1-(3-아미노프로필)이미다졸(1-(3-aminopropyl)imidazole), 1-페닐이미다졸(1-phenylimidazole), 2-페닐이미다졸(2-phenylimidazole), 4-페닐이미다졸(4-phenylimidazole), 4-(이미다졸-1-일)페놀  
(4-(imidazol-1-yl)phenol), 1-벤질이미다졸(1-benzylimidazole), 4-벤질-2-메틸이미다졸  
(4-methyl-2-phenylimidazole), 1-벤질-2-메틸이미다졸(1-benzyl-2-methylimidazole), 4,5-디페닐이미다졸(4,5-diphenylimidazole), 2,4,5-트리페닐이미다졸(2,4,5-triphenylimidazole),  
1-(2,3,5,6-테트라플루오로페닐)이미다졸(1-(2,3,5,6-tetrafluorophenyl)imidazole), 4,5-디페닐-2-이미다졸에티올( 4,5-diphenyl-2-imiidazoletiol), 히스타민(histamine), 2-니트로이미다졸(2-nitroimidazole), 4-니트로이미다졸(4-nitroimidazole),

2-메틸-5-니트로이미다졸(2-methyl-5-nitroimidazole), 2-이미다졸카르복스알데하이드(2-imidazolecarboxaldehyde), 4-메틸-5-이미다졸카르복스알데하이드(4-methyl-5-imidazolecarboxaldehyde), 1,1'-카르보닐이미다졸(1,1'-carbonylimidazole), 1,1'-옥살릴다이이미다졸(1,1'-oxalyldiimidazole), 1,1'-카르보닐비스(2-메틸이미다졸)(1,1'-carbonylbis(2-methylimidazole)), 메틸-이미다졸카르복실레이트(methyl-imidazolecarboxylate), 1-(터셔리-부톡시카르보닐)이미다졸(1-(tert-butoxycarbonyl)imidazole), 1-트랜스-시나모일이미다졸(1-trans-cinnamoylimidazole), 1-(2-나프토일)이미다졸(1-(2-naphthoyl)imidazole) 및 에틸-4-메틸-5-이미다졸-카르복실레이트(ethyl 4-methyl-5-imidazole-carboxylate) 등이 포함된다.

바람직한 아릴페놀계 열경화제의 예에는 m-크레졸(m-cresol), o-크레졸(o-cresol), p-크레졸(p-cresol), 2,4-크실레놀(2,4-xylenol), 2,5-크실레놀(2,5-xylenol), 3,4-크실레놀(3,4-xylenol), 3,5-크실레놀(3,5-xylenol), 티몰(thymol), 카테콜(catechol) 및 피로갈롤(pyrogallol) 등이 포함된다. 바람직한 카르복실산계 열경화제의 예에는 아세트릭 애시드(acetic acid), 포르믹 애시드(formic acid), 프로피오닉 애시드(propionic acid), 부티릭 애시드(butyric acid), 이소부티릭 애시드(isobutyric acid), 발레릭 애시드(valeric acid), 이소발레릭 애시드(isovaleric acid), 피발릭 애시드(pivalic acid) 및 헥사노익 애시드(hexanoic acid) 등이 포함된다.

&lt;103&gt;

코팅액 제조에 사용되는 유기용매로는, 광경화용 및 열경화용 공히, 혼화성

및 분산성과 피막형성의 용이성을 고려할 때, DMF, 4-히드록시-4-메틸-2-펜타논(4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanone), 에틸렌글리콜모노에틸에테르(Ethylene glycol monoethyl ether), 2-메톡시에탄올(2-Methoxyethanol), 메톡시프로필아세테이트(Methoxypropylacetate), 에틸-3-에톡시프로피오네이트(Ethyl-3-ethoxypropionate) 및 사이클로헥사논(Cyclohexanone)으로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상을 사용하는 것이 바람직하다.

<104> 바람직하게는, 완성된 코팅액 중의 탄소나노튜브의 농도는 3~95중량%이고, 광산발생제 또는 광염기발생제는 코팅액의 UV 안정성을 고려하여 탄소나노튜브 100중량부 당 0.1~15중량부의 비율로 첨가되는 것이 바람직하며, 열경화제는 저장안정성(port life)을 고려하여 탄소나노튜브 100중량부 당 1~35 중량부의 비율로 첨가되는 것이 바람직하다. 그리고, 광경화용 코팅액에 광증감제를 사용하는 경우, 그 첨가량은 탄소나노튜브 100중량부 당 0.3~2중량부일 때가 가장 효과적이다.

<105> 또한, 본 발명에서는 경화피막에 강인함(toughness)을 부여하기 위해, 선택적으로 아미노프로필트리에톡시실란(aminopropyltriethoxysilane), 페닐아미노프로필트리메톡시실란(phenylaminopropyltrimethoxysilane), 우레이도프로필트리에톡시실란(ureidopropyltriethoxysilane), 글리시독시프로필트리메톡시실란(glycidoxypropyltrimethoxysilane), 이소시아나토프로필트리에톡시실란(isocyanatopropyltriethoxysilane), 이소프로필트리아소스테아로일티타네이트(isopropyltriisostearoyltitanate) 및 아세토알콕시알루미늄 디이소프로필레이트(acetoalkoxyaluminium diisopropylate)과 같은 커플링제를 사용하기도 하는데, 그 첨가량은 탄소나노튜브 100중량부 당 0.1~10중량부일 때가 가장 효과적이다.



<106> 그리고, 본 발명의 코팅액에는, 탄소나노튜브에 치환된 작용기의 종류에 상관 없이, 옥시란기-함유 및/또는 안하이드라이드기-함유 모노머, 올리고머 또는 폴리머가 첨가되기도 하는데, 이들은 광 또는 열에 의한 중합과정에서 본 발명의 표면수식된 탄소나노튜브와 가교반응을 일으켜, 코팅 피막에 균일성과 다양한 기능성을 부여하게 된다. 이러한 목적으로 사용가능한 옥시란기-함유 수지의 예를 들면, 에폭시아크릴레이트 유도체 및 글리시딜 에테르기를 갖고 있는 상용화된 에폭시 화합물 등이 있다. 이러한 가교형성성 모노머, 올리고머 또는 폴리머는 탄소나노튜브 100중량부 당 1~95중량부, 바람직하게는 3~60중량부의 비율로 첨가된다.

<107> 또한, 본 발명에서는 고분자 바인더로서 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 폴리비닐알코올, 폴리비닐부티랄, 폴리아세탈, 폴리아릴레이트, 폴리아마이드, 폴리아미드이미드, 폴리에테르이미드, 폴리페닐렌에테르, 폴리페닐렌설파이드, 폴리에테르설피온, 폴리에테르케톤, 폴리프탈아마이드, 폴리에테르니트릴, 폴리에테르설피온, 폴리벤즈이미다졸, 폴리카보디이미드, 폴리실록산, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리메타크릴아마이드, 니트릴고무, 아크릴 고무, 폴리 에틸렌테트라플루오라이드, 에폭시 수지, 페놀 수지, 멜라민 수지, 우레아 수지, 폴리부텐, 폴리펜텐, 에틸렌-프로필렌 공중합체, 에틸렌-부텐-디엔 공중합체, 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체, 부틸고무, 폴리메틸펜텐, 폴리스티렌, 스티렌-부타디엔 공중합체, 수첨(hydrogenated)스티렌-부타디엔 공중합체, 수첨폴리이소프렌 및 수첨폴리부타디엔 중에서 선택되는 1종 이상을 탄소나노튜브 100중량부 당 1~30중량부의 비율로 함께 분산시켜 코팅할 수도 있다.

<108> 아울러, 패턴박막 및 고분자 복합체의 용도에 따라서 염료(dye), 충전제(filler), 난연 화제(retarding agent) 및 습윤제(wetting agent)와 같은 각종 첨가제를 사용하는 것도 가능하다.

<109> 완성된 코팅액은 기재 상에 균일하게 도포되는데, 이때 기재의 재질은 본 발명의 목적을 저해하지 않는 한 특별히 제한되지 않으며, 유리 기재, 실리콘 웨이퍼, 또는 플라스틱 기재 등을 용도에 따라 선택하여 사용할 수 있다. 코팅액을 도포하는 방법에는 스핀 코팅(spin coating), 딥 코팅(dip coating), 분무 코팅(spray coating), 흐름 코팅(flow coating), 스크린 인쇄(screen printing) 등이 포함되나, 이에 제한되는 것은 아니며, 편의성 및 균일성의 측면에서 가장 바람직한 도포방법은 스핀 코팅이다. 스핀 코팅을 행하는 경우, 스핀속도는 500~3500rpm의 범위 내에서 조절되는 것이 바람직하며, 정확한 속도는 코팅액의 점도와 원하는 코팅두께에 따라 결정된다.

<110> 코팅액의 도포가 완료된 후에는, 광경화를 통한 네가티브 패턴 형성의 경우, 80~120℃, 바람직하게는 100℃에서 1~2분 정도 예비건조(prebaking)하여 용매를 휘발시켜 기재 위에 필름을 형성시킨다. 다음으로 가공하고자 하는 패턴이 형성된 포토마스크를 통해 상기 필름에 자외선을 조사하고, 선택적으로 70~120℃, 바람직하게는 100℃에서 1~3분 정도 후경화(post curing)를 행한다. 조사시 노광량은 100~800 mJ/cm<sup>2</sup> 정도인 것이 바람직하다. 노광 과정에서, 노광부에서는 상술한 바와 같이 광산발생제 또는 광염기발생제에 의해 생성된 산 또는 염기가 양이온 중합반응을 촉진함으로써 탄소나노튜브 표면 상에 치환된 옥시란기 또는 안하이드라이드기들이 서로 가교를 형성하게 된다. 그 결과 노광부의 필름은 불용화되어 후속 현상단계에서 현상액으로 현상시 비노광부와 비교하여 현저히 감소된 용해속도를 보이며, 결국에는 이러한 용해속도의 차이에 의해 노광부만이 기재 상에 남게 되어 원하는 네가티브 패턴을 형성하게 된다. 상기 현상과정에 사용되는 현상액의 종류는 본 발명의 목적을 저해하지 않는 한 특별

히 제한되지 않으며, 포토리소그래피 분야에서 통상적으로 사용되는 임의의 유기 현상액을 사용하는 것이 가능하나, DMF, 4-히드록시-4-메틸-2-펜타논(4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanone), 에틸렌글리콜모노에틸에테르(Ethylene glycol monoethyl ether) 또는 2-메톡시에탄올(2-Methoxyethanol)을 사용하는 것이 패턴의 피막 안정성과 균일성의 측면에서 바람직하다.

<111> 이와 달리 열경화를 통한 고분자 복합체는, 코팅액이 도포된 기재를 상온에서 24시간 이상 방치하거나, 또는 100~150℃의 고온에서 15~40분 동안 열처리함으로써 얻어진다.

<112> 이하에서 본 발명을 실시예를 들어 상세히 설명하나, 이들 실시예는 단지 본 발명을 설명하기 위한 것으로 본 발명의 보호범위를 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다.

<113> 제조예 1: 탄소나노튜브의 정제

<114> 100mg의 탄소나노튜브(상품명 ILJIN CNT AP-Grade, 일진나노텍, 한국)를 환류관이 장착된 500ml 플라스크 내에서 50ml의 증류수를 사용하여 100℃에서 12시간 동안 환류시켰다. 환류가 끝난 후 필터를 통해 여과된 물질을 60℃에서 12시간 건조시킨 후, 톨루엔으로 잔류 플러렌을 씻어냈다. 남아있는 검댕이 물질을 플라스크로부터 회수하여 470℃ 가열로에서 20분간 가열한 후, 마지막으로 6M 염산으로 세척함으로써 금속 성분을 모두 제거하여 순수한 탄소나노튜브를 수득하였다.

<115> 제조예 2: 탄소나노튜브 표면에 카르복실기 도입

<116>     상기 제조예 1에서 얻은 순수한 탄소나노튜브를 질산:황산 = 7:3(v/v)의 혼합산 용액이 담긴 소니케이터에서 24시간 동안 환류시켰다. 이 용액을 0.2  $\mu\text{m}$  폴리카보네이트 필터로 여과한 후, 그 여과물을 다시 질산에 담가 90℃에서 45시간 동안 환류시킨 다음, 12,000rpm에서 원심분리하여 얻은 상등액을 0.1  $\mu\text{m}$  폴리카보네이트 필터로 여과한 후, 그 여과물을 60℃에서 12시간 동안 건조시켰다. 건조된 탄소나노튜브를 DMF에 분산시킨 후, 다시 0.1  $\mu\text{m}$  폴리카보네이트 필터로 여과하여 선별 사용하였다.

<117>     제조예 3: 탄소나노튜브 표면에 아세틸클로라이드기의 도입

<118>     상기 제조예 2에서 얻은 표면에 카르복실기가 도입된 탄소나노튜브 0.03g을 불꽃건조(flame dry)된 2-네크 슈렌크 플라스크(2-neck Schrenk flask) 내에서 질소 분위기 하에서 20ml의 DMF에 1시간 동안 초음파처리에 의해 입자를 골고루 분산시킨 후, 티오닐클로라이드 20ml를 첨가하고 다시 70℃에서 24시간 정도 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 반응혼합물을 무수 THF로 희석한 다음 원심분리하여, 갈색의 부유용액을 따라 버리고 남아 있는 펠렛을 다시 무수 THF로 3회 반복 세척하여 정제하였다. 남아있는 검은색의 고체를 실온에서 감압건조하였다.

<119>     제조예 4: 탄소나노튜브 표면에 옥시란기의 도입

<120>     상기 제조예 3에서 얻은 표면에 아세틸클로라이드기가 도입된 탄소나노튜브 40mg을 클로로포름 20ml에 30분간 초음파로 분산시킨 후, 피리딘 4ml과 글리시돌 1ml을 차례대로 첨가하고 환류 조건 하에서 48시간 정도 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 반응혼합물을 메탄올로

수 회 세척하여 미반응의 글리시돌을 제거하고, 남아있는 검은색의 고체를 실온에서 감압건조하여 표면에 글리시딜에테르기가 도입된 탄소나노튜브를 수득하였다.

<121> 제조예 5: 탄소나노튜브 표면에 안하이드라이드기의 도입

<122> 상기 제조예 3에서 얻은 표면에 아세틸클로라이드기가 도입된 탄소나노튜브 40mg을 디메틸포름아마이드 2ml에 초음파로 분산시킨 후, 피리딘 10ml과 4-히드록시프탈릭 애시드 디메틸 에스테르 2g을 차례대로 첨가하고 70℃에서 18시간 정도 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 반응혼합물을 증류수로 수 회 세척하고, 남아있는 검은색의 고체에 다시 아세톤 20ml과 0.2g의 소듐 히드록사이드가 녹아 있는 증류수 10ml을 차례대로 첨가한 후 60℃에서 18시간 정도 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 묽은 염산 수용액, 증류수 그리고 에틸아세테이트로 수 회 세척하고 실온에서 감압건조하였다. 건조된 고체에 초산 5ml과 아세트 안하이드라이드 5ml을 가하고 125℃에서 8시간 정도 반응시킨 후, 메탄올로 수 회 세척하여 미반응물을 제거하고 실온에서 감압건조하여 표면에 안하이드라이드기가 도입된 탄소나노튜브를 수득하였다.

<123> 실시예 1: 탄소나노튜브를 이용한 네가티브 패턴(1)의 형성

<124> 상기 제조예 4에서 얻은 옥시란기로 표면수식된 탄소나노튜브를 사용하여 다음의 조성으로 광경화용 코팅액을 제조하였다:

<125> 제조예 4에서 얻은 탄소나노튜브 0.1g

<126> 광산발생제(트리페닐설포늄펜타플루오로아르센네이트) 0.001g

<127> 용매(DMF) 3g

<128> 상기 코팅액을 1시간 동안 초음파 처리하여 각 성분을 충분히 혼합하고, 실리콘 웨이퍼 위에 300rpm으로 스핀코팅한 후, 100℃에서 1분간 건조하여 코팅된 표면에 남아 있는 용매를 제거하였다. 이와 같이 형성된 코팅 필름을 원하는 패턴이 형성된 포토마스크를 이용하여 600 mJ/cm<sup>2</sup>의 노광량으로 UV에 노광시킨 후, 100℃에서 2분간 후경화(post cure)한 다음, DMF에 20 초간 담가 현상하여, 탄소나노튜브의 네가티브 패턴 라인 50μm를 얻었다.

<129> 실시예 2: 탄소나노튜브를 이용한 네가티브 패턴(2)의 형성

<130> 상기 제조예 4에서 얻은 옥시란기로 표면수식된 탄소나노튜브를 사용하여 다음의 조성으로 광경화용 코팅액을 제조하였다:

<131>	제조예 4에서 얻은 탄소나노튜브	0.1g
<132>	광산발생제(트리페닐설포늄 트리플루오로메탄설포네이트)	0.0005g
<133>	광산발생제(1-디아조-1-벤젠설포닐-3,3-디메틸부탄-2-논)	0.0005g
<134>	용매(DMF)	2g
<135>	용매(메톡시프로필아세테이트)	1g

<136> 상기 코팅액을 1시간 동안 초음파 처리하여 각 성분을 혼합하고, 실리콘 웨이퍼 위에 500rpm으로 스핀코팅한 후, 100℃에서 1분간 건조하여 코팅된 표면에 남아 있는 용매를 제거하

였다. 이와 같이 형성된 코팅 필름을 원하는 패턴이 형성된 포토마스크를 이용하여 600 mJ/cm<sup>2</sup>의 노광량으로 UV에 노광시킨 후, 100℃에서 2분간 후경화(post cure)한 다음, DMF에 20 초간 담가 현상하여, 탄소나노튜브의 네가티브 패턴 라인 50 $\mu$ m를 얻었다.

<137>      실시예 3: 탄소나노튜브를 이용한 네가티브 패턴(3)의 형성

<138>      상기 제조예 4에서 얻은 옥시란기로 표면수식된 탄소나노튜브를 사용하여 다음의 조성으로 광경화용 코팅액을 제조하였다:

<139>	제조예 4에서 얻은 탄소나노튜브	0.01g
<140>	고분자 바인더(폴리스티렌 분자량 5,000)	0.15g
<141>	광산발생제(트리페닐설포늄 트리플루오로메탄설포네이트)	0.0005g
<142>	광산발생제(1-디아조-1-벤젠설포닐-3,3-디메틸부탄-2-논)	0.0005g
<143>	용매(DMF)	1.5g
<144>	용매(메톡시프로필아세테이트)	1g
<145>	용매(톨루엔)	0.5g

<146>      상기 코팅액을 1시간 동안 초음파 처리하여 각 성분을 충분히 혼합하고, 실리콘 웨이퍼 위에 500rpm으로 스핀코팅한 후, 100℃에서 1분간 건조하여 코팅된 표면에 남아 있는 용매를 제거하였다. 이와 같이 형성된 코팅 필름을 원하는 패턴이 형성된 포토마스크를 이용하여 600

mJ/cm<sup>2</sup>의 노광량으로 UV에 노광시킨 후, 100℃에서 2분간 후경화(post cure)한 다음, DMF에 20초간 담가 현상하여, 탄소나노튜브의 네가티브 패턴 라인 40μm를 얻었다.

<147> 실시예 4: 탄소나노튜브를 이용한 네가티브 패턴(4)의 형성

<148> 상기 제조예 4에서 얻은 옥시란기로 표면수식된 탄소나노튜브를 사용하여 다음의 조성으로 광경화용 코팅액을 제조하였다:

<149> 제조예 4에서 얻은 탄소나노튜브 0.01g

<150> 고분자 바인더

<151> (폴리비닐알코올 분자량 6,000 가수분해 80%) 0.15g

<152> 광염기발생제(트리메틸벤즈히드릴암모늄 트리플레이트) 0.001g

<153> 용매(DMF) 1.5g

<154> 용매(메톡시프로필아세테이트) 1g

<155> 상기 코팅액을 1시간 동안 초음파 처리하여 각 성분을 충분히 혼합하고, 실리콘 웨이퍼 위에 400rpm으로 스핀코팅한 후, 100℃에서 1분간 건조하여 코팅된 표면에 남아 있는 용매를 제거하였다. 이와 같이 형성된 코팅 필름을 원하는 패턴이 형성된 포토마스크를 이용하여 600 mJ/cm<sup>2</sup>의 노광량으로 UV에 노광시킨 후, 100℃에서 2분간 후경화(post cure)한 다음, 현상액으로 DMF에 20초간 담가 현상하여, 탄소나노튜브의 네가티브 패턴 라인 50μm를 얻었다.



<156> 실시예 5: 탄소나노튜브를 이용한 네가티브 패턴(5)의 형성

<157> 상기 제조예 5에서 얻은 안하이드라이드기로 표면수식된 탄소나노튜브를 사용하여 다음의 조성으로 광경화용 코팅액을 제조하였다:

<158>	제조예 5에서 얻은 탄소나노튜브	0.01g
<159>	고분자 바인더(폴리스티렌 분자량 5,000)	0.15g
<160>	광산발생제(트리페닐설포늄 트리플루오로메탄설포네이트)	0.0005g
<161>	광산발생제(1-디아조-1-벤젠설포닐-3,3-디메틸부탄-2-논)	0.0005g
<162>	용매(DMF)	1.5g
<163>	용매(메톡시프로필아세테이트)	1g

<164> 상기 코팅액을 1시간 동안 초음파 처리하여 각 성분을 충분히 혼합하고, 실리콘 웨이퍼 위에 500rpm으로 스핀코팅한 후, 100℃에서 1분간 건조하여 코팅된 표면에 남아 있는 용매를 제거하였다. 이와 같이 형성된 코팅 필름을 원하는 패턴이 형성된 포토마스크를 이용하여 400 mJ/cm<sup>2</sup>의 노광량으로 UV에 노광시킨 후, 100℃에서 2분간 후경화(post cure)한 다음, DMF에 20초간 담가 현상하여, 탄소나노튜브의 네가티브 패턴 라인 60μm를 얻었다.

<165> 실시예 6: 탄소나노튜브를 이용한 네가티브 패턴(6)의 형성

<166> 상기 제조예 5에서 얻은 안하이드라이드기로 표면수식된 탄소나노튜브를 사용하여 다음의 조성으로 광경화용 코팅액을 제조하였다:

<167>	제조예 5에서 얻은 탄소나노튜브	0.01g
<168>	고분자 바인더(폴리스티렌 분자량 5,000)	0.15g
<169>	광산발생제	0.001g
<170>	(2,2',4,4'-테트라(2,2,2-트리플루오로에탄설폰닐옥시)벤조페논)	
<171>	광증감제(Isopropylthioxanthone)	0.0002g
<172>	용매(DMF)	1.5g
<173>	용매(메톡시프로필아세테이트)	1g

<174>      상기 코팅액을 1시간 동안 초음파 처리하여 각 성분을 충분히 혼합하고, 실리콘 웨이퍼 위에 400rpm으로 스핀코팅한 후, 100℃에서 1분간 건조하여 코팅된 표면에 남아 있는 용매를 제거하였다. 이와 같이 형성된 코팅 필름을 원하는 패턴이 형성된 포토마스크를 이용하여 400 mJ/cm<sup>2</sup>의 노광량으로 UV에 노광시킨 후, 100℃에서 2분간 후경화(post cure)한 다음, DMF에 20 초간 담가 현상하여, 탄소나노튜브의 네가티브 패턴 라인 70μm를 얻었다.

<175>      실시에 7: 탄소나노튜브를 이용한 네가티브 패턴(7)의 형성

<176>      상기 제조예 4와 5에서 얻은, 각각 옥시란기와 안하이드라이드로 표면수식된 탄소나노튜브를 혼합 사용하여 다음의 조성으로 광경화용 코팅액을 제조하였다:

<177>	제조예 4에서 얻은 탄소나노튜브	0.01g
<178>	제조예 5에서 얻은 탄소나노튜브	0.01g
<179>	고분자 바인더	0.3g
<180>	(폴리비닐알코올 분자량 6,000 가수분해 80%)	
<181>	광산발생제	0.001g
<182>	(1,2,3-트리스(p-플루오로벤젠설포닐옥시)벤젠)	
<183>	용매(DMF)	2.5g
<184>	용매(메톡시프로필아세테이트)	1g

<185>      상기 코팅액을 1시간 동안 초음파 처리하여 각 성분을 충분히 혼합하고, 실리콘 웨이퍼 위에 500rpm으로 스핀코팅한 후, 100℃에서 1분간 건조하여 코팅된 표면에 남아 있는 용매를 제거하였다. 이와 같이 형성된 코팅 필름을 원하는 패턴이 형성된 포토마스크를 이용하여 500 mJ/cm<sup>2</sup>의 노광량으로 UV에 노광시킨 후, 100℃에서 2분간 후경화(post cure)한 다음, DMF에 20 초간 담가 현상하여, 탄소나노튜브의 네가티브 패턴 라인 60μm를 얻었다.

<186>      실시예 8: 탄소나노튜브를 이용한 고분자 복합체(1)의 형성

<187>      상기 제조예 4에서 얻은 옥시란기로 표면수식된 탄소나노튜브를 사용하여 다음의 조성으로 열경화용 코팅액을 제조한 후 필름캐스팅을 하였다:

<188>	제조예 4에서 얻은 탄소나노튜브	0.01g
<189>	고분자 바인더(폴리스티렌 분자량 5,000)	1g
<190>	경화제(에틸렌디아민)	0.002g
<191>	용매(톨루엔)	9g
<192>	용매(DMF)	1g

<193>      상기 코팅액을 1시간 동안 초음파 처리하여 각 성분을 충분히 혼합하고, 편평한 유리 썰  
 처 디쉬(culture dish, 직경 100mm, 높이 10mm)에 도포한 후 3일간 80℃에서 유지하여 용매를  
 서서히 날려 평균두께 0.4mm의 시편을 얻었다. 상기 시편의 기계적 물성은 하기 표 1에 기재  
 된 바와 같다.

<194>      실시예 9: 탄소나노튜브를 이용한 고분자 복합체(2)의 형성

<195>      다음의 조성으로 코팅액을 제조한 것을 제외하고는, 상기 실시예 8과 동일한 방식으로  
 필름캐스팅에 의해 시편을 얻어 기계적 물성을 측정하였다(참조: 표 1):

<196>	제조예 4에서 얻은 탄소나노튜브	0.02g
<197>	고분자 바인더(폴리스티렌 분자량 5,000)	1g
<198>	경화제(ethylenediamine)	0.002g
<199>	용매(톨루엔)	9g
<200>	용매(DMF)	1g

<201>      실시예 10: 탄소나노튜브를 이용한 고분자 복합체(3)의 형성

<202>      다음의 조성으로 코팅액을 제조한 것을 제외하고는, 상기 실시예 8과 동일한 방식으로 필름캐스팅에 의해 시편을 얻어 기계적 물성을 측정하였다(참조: 표 1):

<203>	제조예 4에서 얻은 탄소나노튜브	0.05g
<204>	고분자 바인더(폴리스티렌 분자량 5,000)	1g
<205>	경화제(ethylenediamine)	0.002g
<206>	용매(톨루엔)	9g
<207>	용매(DMF)	1g

<208>      비교예 1: 탄소나노튜브를 이용한 고분자 복합체(4)의 형성

<209>      다음의 조성으로 코팅액을 제조한 것을 제외하고는, 상기 실시예 8과 동일한 방식으로 필름캐스팅에 의해 시편을 얻어 기계적 물성을 측정하였다(참조: 표 1):

<210>	제조예 2에서 얻은 탄소나노튜브	0.01g
<211>	고분자 바인더(폴리스티렌 분자량 5,000)	1g
<212>	경화제(ethylenediamine)	0.002g
<213>	용매(톨루엔)	9g
<214>	용매(DMF)	1g

<215> 비교예 2: 탄소나노튜브를 이용한 고분자 복합체(5)의 형성

<216> 다음의 조성으로 코팅액을 제조한 것을 제외하고는, 상기 실시예 8과 동일한 방식으로 필름캐스팅에 의해 시편을 얻어 기계적 물성을 측정하였다(참조: 표 1):

<217>	제조예 2에서 얻은 탄소나노튜브	0.02g
<218>	고분자 바인더(폴리스티렌 분자량 5,000)	1g
<219>	경화제(ethylenediamine)	0.002g
<220>	용매(톨루엔)	9g
<221>	용매(DMF)	1g

<222> 비교예 3: 탄소나노튜브를 이용한 고분자 복합체(6)의 형성

<223> 다음의 조성으로 코팅액을 제조한 것을 제외하고는, 상기 실시예 8과 동일한 방식으로 필름캐스팅에 의해 시편을 얻어 기계적 물성을 측정하였다(참조: 표 1):

<224>	제조예 2에서 얻은 탄소나노튜브	0.05g
<225>	고분자 바인더(폴리스티렌 분자량 5,000)	1g
<226>	경화제(ethylenediamine)	0.002g
<227>	용매(톨루엔)	9g
<228>	용매(DMF)	1g

## &lt;229&gt; 【표 1】

탄소나노튜브 복합체 필름의 기계적 물성

#	탄성률(MPa)	인장강도(MPa)
실시예 8	2300 $\pm$ 10	25.3 $\pm$ .5
실시예 9	2900 $\pm$ 20	28.3 $\pm$ .2
실시예 10	3700 $\pm$ 50	32.5 $\pm$ .7
비교예 1	2000 $\pm$ 50	22.5 $\pm$ .3
비교예 2	2500 $\pm$ 05	24.7 $\pm$ .1
비교예 3	3200 $\pm$ 10	27.8 $\pm$ .5
Blank PS	1480 $\pm$ 50	18.5 $\pm$ .1

&lt;230&gt; 주) 측정방법: ASTM D882-97 측정기구: SHIMADZU사 AGS-100G

&lt;231&gt; PS: Polystyrene

<232> 상기 표 1의 결과는 탄소나노튜브의 표면에 경화성 작용기를 도입한 경우, 단순히 탄소나노튜브와 고분자를 블렌딩하여 얻어진 복합체보다 평균 10% 이상 기계적인 강도가 증가함을 나타내고 있어, 탄소나노튜브간 그리고 탄소나노튜브와 고분자 성분 간에 형성된 상호침투망목 구조가 복합체의 기계적 물성 개선에 효과적임을 알 수 있다.

## 【발명의 효과】

<233> 이상에서 상세히 설명한 바와 같이, 본 발명의 방법에 의하면 기존의 포토리소그래피 방식으로 다양한 재질의 기재 상에 탄소나노튜브 패턴을 용이하게 형성할 수 있고, 탄소나노튜브 자체만으로 또는 다른 고분자와 함께 경화물성이 향상된 탄소나노튜브 고분자 복합체를 제조할 수 있다.

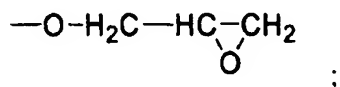
## 【특허청구범위】

## 【청구항 1】

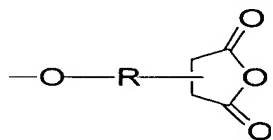
다음의 단계들을 포함하는 탄소나노튜브의 네가티브 패턴 형성방법:

(a) 하기 화학식 1의 옥시란기로 표면수식된 탄소나노튜브 및/또는 하기 화학식 2~7 중 어느 하나의 안하이드라이드기로 표면수식된 탄소나노튜브를 1종 이상의 광산발생제 또는 광염기발생제와 함께 유기용매에 분산시켜 코팅액을 제조하는 단계:

[화학식 1]

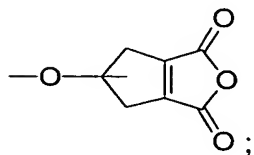


[화학식 2]

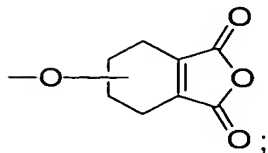


상기 화학식 2에서, R은 탄소수 1~15의 선형, 분지형 또는 환형 알킬렌기;

[화학식 3]

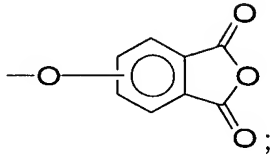


[화학식 4]

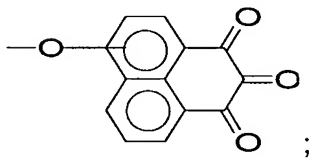




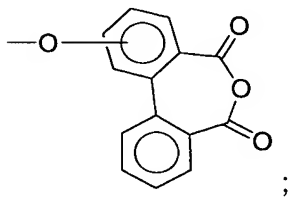
[ 화학식 5]



[ 화학식 6]



[ 화학식 7]



(b) 상기 코팅액을 기재의 표면에 도포하고 예비건조하여 용매를 휘발시켜 필름이 형성되도록 하는 단계;

(c) 상기 건조된 필름을 원하는 패턴의 포토마스크를 통해 UV 광에 노광시켜 노광부에서 상기 탄소나노튜브의 광중합 반응을 유발하는 단계; 및

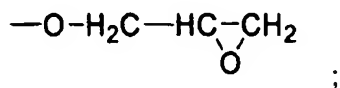
(d) 상기 노광된 필름을 유기 현상액으로 현상함으로써 상기 필름의 비노광부를 제거하여 탄소나노튜브의 네가티브 패턴을 수득하는 단계.

【청구항 2】

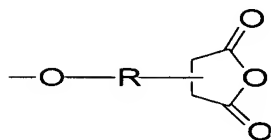
다음의 단계들을 포함하는 탄소나노튜브 고분자 복합체의 제조방법:

(a) 하기 화학식 1의 옥시란기로 표면수식된 탄소나노튜브 및/또는 하기 화학식 2~7 중 어느 하나의 안하이드라이드기로 표면수식된 탄소나노튜브를 1종 이상의 열경화제와 함께 유기용매에 분산시켜 코팅액을 제조하는 단계:

[화학식 1]

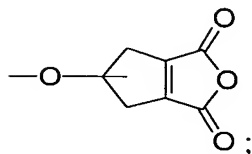


[화학식 2]

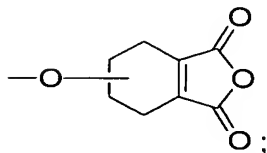


상기 화학식 2에서, R은 탄소수 1~10의 선형, 분지형 또는 환형 알킬렌기;

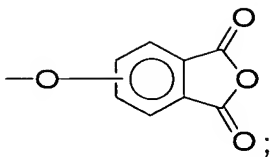
[화학식 3]



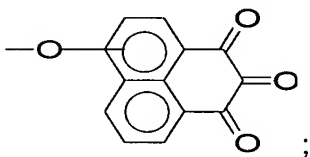
[화학식 4]



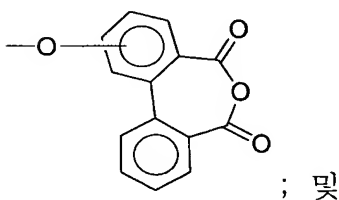
[화학식 5]



[ 화학식 6]



[ 화학식 7]



; 및

(b) 상기 코팅액을 기재의 표면에 도포하고 열경화시켜 탄소나노튜브 고분자 복합체를 수득하는 단계.

### 【청구항 3】

제 1항에 있어서, 상기 코팅액이 3~95중량%의 탄소나노튜브 및 탄소나노튜브 100중량부 당 0.1~15중량부의 광산발생제 또는 광염기발생제를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

### 【청구항 4】

제 1항에 있어서, 상기 코팅액이 2-에틸-9,10-디메톡시안트라센 (2-ethyl-9,10-dimethoxyanthracene), 9,10-디클로로안트라센 (9,10-dichloroanthracene), 1-클로로안트라센 (1-chloroanthracene), 2-메틸안트라센 (2-methylantracene), 9-메틸안트라센 (9-methylantracene), 2-t-부틸안트라센 (2-t-butylantracene), 안트라센 (anthracene), 1,2-

벤즈안트라센(1,2-benzanthracene), 1,2,3,4-디벤즈안트라센(1,2,3,4-dibenzanthracene), 1,2,5,6-디벤즈안트라센(1,2,5,6-dibenzanthracene), 1,2,7,8-디벤즈안트라센(1,2,7,8-dibenzanthracene), 9,10-디메톡시디메틸안트라센(9,10-dimethoxydimethylantracene), 2-에틸-9,10-디메톡시아트라센(2-ethyl-9,10-dimethoxyanthracene), N-메틸페노티아진(N-methylphenothiazine) 및 이소프로필티옥산톤(isopropylthioxanthone)으로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상의 광증감제를 탄소 나노튜브 100중량부 당 0.3~2중량부의 비율로 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 【청구항 5】

제 2항에 있어서, 상기 코팅액이 3~95중량%의 탄소나노튜브 및 탄소나노튜브 100중량부 당 1~35 중량부의 열경화제를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 【청구항 6】

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 코팅액의 유기용매가 DMF, 4-히드록시-4-메틸-2-펜타논(4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanone), 에틸렌글리콜모노에틸에테르(Ethylene glycol monoethyl ether), 2-메톡시에탄올(2-Methoxyethanol), 메톡시프로필아세테이트(Methoxypropylacetate), 에틸-3-에톡시프로피오네이트(Ethyl-3-ethoxypropionate) 및 사이클로헥사논(Cyclohexanone)으로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 【청구항 7】

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 코팅액이 아미노프로필트리에톡시실란(aminopropyltriethoxysilane), 페닐아미노프로필트리메톡시실란(phenylaminopropyltrimethoxysilane), 우레이도프로필트리에톡시실란

(ureidopropyltriethoxysilane), 글리시독시프로필트리메톡시실란  
 (glycidoxypropyltrimethoxysilane), 이소시아나토프로필트리에톡시실란  
 (isocyanatopropyltriethoxysilane), 이소프로필트리아소스테아로일티타네이트  
 (isopropyltriisostearoyltitanate) 및 아세토알콕시알루미늄 디이소프로필레이트  
 (acetoalkoxyaluminium diisopropylate)로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상의 커플링제를 탄  
 소나노튜브 100중량부 당 0.1~10중량부의 비율로 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 【청구항 8】

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 코팅액이 옥시란기-함유 및/또는 안하이드라이드기-  
 함유 모노머, 올리고머 또는 폴리머를 탄소나노튜브 100중량부 당 1~95중량부의 비율로 추가로  
 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 【청구항 9】

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 코팅액이 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 폴리비닐  
 알코올, 폴리비닐부티랄, 폴리아세탈, 폴리아릴레이트, 폴리아마이드, 폴리아미드이미드, 폴리  
 에테르이미드, 폴리페닐렌에테르, 폴리페닐렌설파이드, 폴리에테르설포, 폴리에테르케톤, 폴리  
 프탈아마이드, 폴리에테르니트릴, 폴리에테르설포, 폴리벤즈이미다졸, 폴리카보다이미드, 폴리  
 실록산, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리메타크릴아마이드, 니트릴고무, 아크릴 고무, 폴리에틸  
 렌테트라플루오라이드, 에폭시 수지, 페놀 수지, 멜라민 수지, 우레아 수지, 폴리부텐, 폴리펜  
 텐, 에틸렌-프로필렌 공중합체, 에틸렌-부텐-디엔 공중합체, 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 에  
 틸렌-프로필렌-디엔 공중합체, 부틸고무, 폴리메틸펜텐, 폴리스티렌, 스티렌-부타디엔 공중합  
 체, 수첨스티렌-부타디엔 공중합체, 수첨폴리이소프렌 및 수첨폴리부타디엔으로 구성된 군에서

(ureidopropyltriethoxysilane), 글리시독시프로필트리메톡시실란  
 (glycidoxypropyltrimethoxysilane), 이소시아나토프로필트리에톡시실란  
 (isocyanatopropyltriethoxysilane), 이소프로필트리아소스테아로일티타네이트  
 (isopropyltriisostearoyltitanate) 및 아세토알콕시알루미늄 디이소프로필레이트  
 (acetoalkoxyaluminium diisopropylate)로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상의 커플링제를 탄  
 소나노튜브 100중량부 당 0.1~10중량부의 비율로 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 【청구항 8】

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 코팅액이 옥시란기-함유 및/또는 안하이드라이드기-  
 함유 모노머, 올리고머 또는 폴리머를 탄소나노튜브 100중량부 당 1~95중량부의 비율로 추가로  
 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 【청구항 9】

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 코팅액이 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 폴리비닐  
 알코올, 폴리비닐부티랄, 폴리아세탈, 폴리아릴레이트, 폴리아마이드, 폴리아미드이미드, 폴리  
 에테르이미드, 폴리페닐렌에테르, 폴리페닐렌설파이드, 폴리에테르설포, 폴리에테르케톤, 폴리  
 프탈아마이드, 폴리에테르니트릴, 폴리에테르설포, 폴리벤즈이미다졸, 폴리카보디이미드, 폴리  
 실록산, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리메타크릴아마이드, 니트릴고무, 아크릴 고무, 폴리에틸  
 렌테트라플루오라이드, 에폭시 수지, 페놀 수지, 멜라민 수지, 우레아 수지, 폴리부텐, 폴리펜  
 텐, 에틸렌-프로필렌 공중합체, 에틸렌-부텐-디엔 공중합체, 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 에  
 틸렌-프로필렌-디엔 공중합체, 부틸고무, 폴리메틸펜텐, 폴리스티렌, 스티렌-부타디엔 공중합  
 체, 수첨스티렌-부타디엔 공중합체, 수첨폴리이소프렌 및 수첨폴리부타디엔으로 구성된 군에서

선택되는 1종 이상의 고분자 바인더를 탄소나노튜브 100중량부 당 1~30중량부의 비율로 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 10】

제 1항에 있어서, 상기 (c) 단계의 노광 후에 상기 노광된 필름을 후경화하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.